

(19)



Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 377 199
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89123926.1

(51) Int. Cl.⁵: C08F 220/30, C08F 220/58

(22) Anmeldetag: 27.12.89

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Hinzufügung von Seiten der Beschreibung und Ansprüche liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens von der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 2.2).

(30) Priorität: 31.12.88 DE 3844445

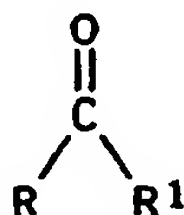
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.07.90 Patentblatt 90/28(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Rehmer, Gerd, Dr.**
Koenigsberger Strasse 1
D-6711 Beindersheim(DE)
Erfinder: **Boettcher, Andreas, Dr.**
Konrad-Adenauer-Ring 38
D-6907 Nussloch(DE)
Erfinder: **Auchter, Gerhard, Dr.**
Paray-le-Monial-Strasse 10
D-6702 Bad Duerkheim(DE)

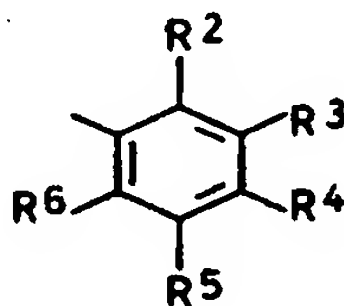
(54) UV-Vernetzbare Massen auf Basis von (Meth)-acrylesterpolymerisaten.

(57) UV-vernetzable Massen auf Basis von (Meth)-acrylestercopolymerisaten mit einpolymerisierten Monomeren der allgemeinen Formel I



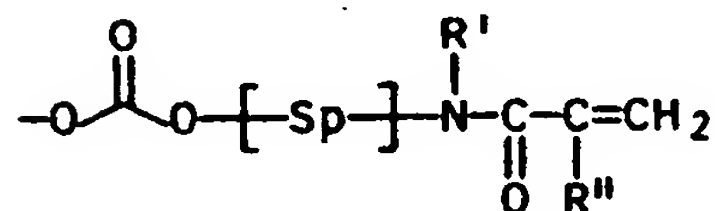
(I)

worin R für einen bestimmten Alkylrest, für einen Arylrest oder den Rest R¹ steht und R¹ für den Rest

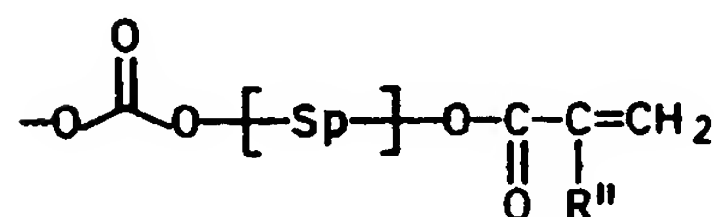


steht, wobei die Reste R² bis R⁶ stehen für H, Alkyl, eine nicht orthoständige OH-Gruppe, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, Cl, F, CN, COOH, COO(C₁ bis C₃-Alkyl), CF₃, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N(CH₃)C₆H₅, ⁺N(CH₃)₃X⁻, ⁺N(CH₃)₂X⁻, mit X⁻ einem Säureanion und mindestens einer der Reste R² bis R⁶ für den Rest

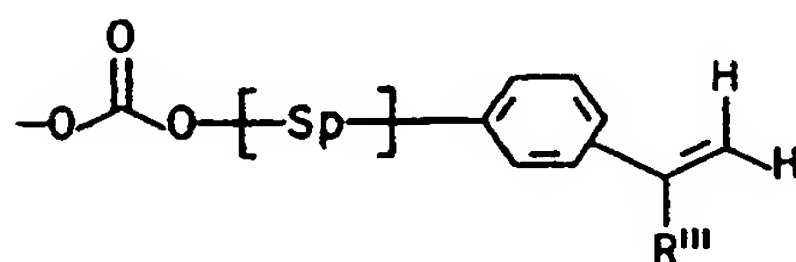
EP 0 377 199 A2



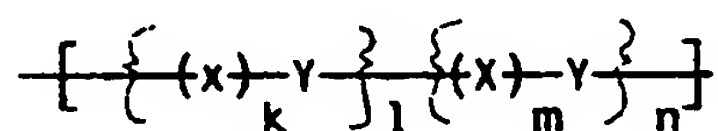
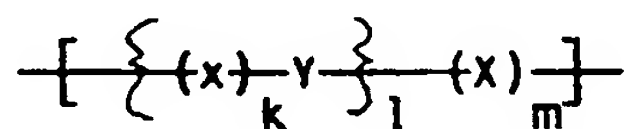
oder



oder

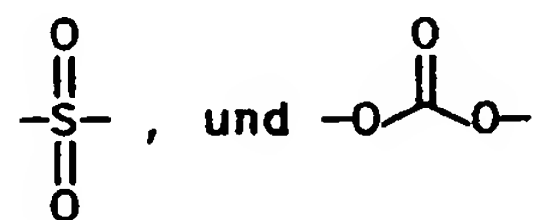
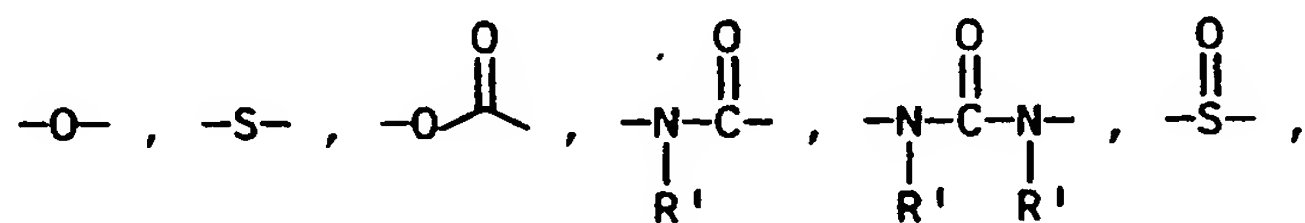


mit Sp für eine der Spacergruppen der folgenden Art



und

R', R'' sowie R''' für H oder einen bestimmten Kohlenwasserstoff stehen und worin X für einen zweiwertigen Alkylenrest, für einen Cycloalkylenrest, für einen Phenylenrest, wobei die X-Reste gleich oder verschieden voneinander sein können, die direkt miteinander verknüpft und/oder durch gleiche oder voneinander verschiedene Gruppen Y miteinander verknüpft sind und Y für einen zweiwertigen Rest aus der Gruppe



steht, und

k, m die Zahlen 1 bis 10 und

l, n die Zahlen 0 bis 25 symbolisieren.

UV-vernetzbare Massen auf Basis von (Meth)-acrylest rpolymerisaten

Ziel der vorliegenden Erfindung sind mit UV-Licht an der Luft vernetzbare Massen, die insbesondere als Schmelzhaftkleber, zur Beschichtung von mineralischen Substraten, z.B. Dachziegeln, und als Lacke verwendet werden können. Die Massen sollen erhöhte Reaktivität gegen UV-Strahlen haben. Bei der Verwendung als Schmelzhaftkleber sollen die Produkte geringe Schmelzviskosität, gute Klebrigkeit und eine erhöhte Wärmestandfestigkeit aufweisen.

Aus der NL-Patentschrift 6 601 711 sind schon Haftklebeebänder bekannt, die durch Überziehen eines flächigen Substrates mit einem Polyacrylatkleber hergestellt sind, wobei mindestens ein monomerer Acrylsäureester, z.B. 2-Ethylhexylacrylat, mitverwendet und durch UV-Bestrahlung und anschließendes Erhitzen polymerisiert wird. Um dabei jedoch brauchbare Ergebnisse zu erzielen, muß unter Inertgasatmosphäre belichtet werden. Außerdem ist die Mitverwendung der gegebenenfalls haut- und augenreizenden leichtflüchtigen Acrylester von Nachteil.

Aus der US-Patentschrift 3 661 618 ist zudem ein Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen bekannt, bei dem Gemische aus Acryl- und Methacrylsäureestern, wie 2-Ethylhexylacrylat, mit organischen Polymeren, wie Cellulosederivaten, Polyolefinen oder Polyestern als Viskositätsregulatoren und ggf. zusammen mit einem Tackifier, wie Polyvinylmethylether, in dünner Schicht auf ein flächiges Substrat aufgebracht und mit energiereicher Strahlung behandelt werden. Auch hierbei ist die Mitverwendung der monomeren (Meth)-acrylester, die reizend wirken und leicht flüchtig sind, von Nachteil, und man erhält zudem nur Produkte, deren Kohäsion für viele Anwendungen auf dem Haftklebergebiet nicht ausreicht.

Bei dem Verfahren der DE-OS 23 57 486 zur Herstellung selbsthaftender Überzüge wird mit ionisierenden Strahlen bestrahlt, und zwar ein bei Raumtemperatur flüssiges Gemisch aus

(A) einem monoolefinisch ungesättigten Monomeren, das bei Raumtemperatur klebrige Polymerisate bildet,

(B) einer mindestens zweifach olefinisch ungesättigten Verbindung,

(C) einem Polymeren eines Erreichungspunktes unter 50 °C und eines durchschnittlichen Molekulargewichtes zwischen 500 und 10.000 und

30

35

Mit besonderem Vorteil enthalten die Copolymerisate zusätzlich 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.% 3 bis 5 C-Atome enthaltende α,β -monoolefinisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Amide oder gegebenenfalls Monoalkylester oder Anhydride der Dicarbonsäuren einpolymerisiert. Beispiele hierfür sind vor allem Acryl- und Methacrylsäure und Itaconsäure sowie ferner Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, n-Butyl-maleinsäuremonoester, Fumarsäuremonoethylester, Itakonsäuremonomethylester und Maleinsäuremonomethylester. Von den Amidenderartiger Carbonsäuren sind besonders Acrylamid und Methacrylamid von Interesse. Geeignet sind ferner N-Methylacrylamid und -methacrylamid, N-Methylolacrylamid und -methacrylamid, Maleinsäuremono- und diamid, Itakonsäuremono- und -diamid und Fumarsäuremono- und -diamid. In manchen Fällen kommen auch in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Copolymerisate Vinylsulfonsäure oder ferner Vinylphosphonsäuren in Betracht.

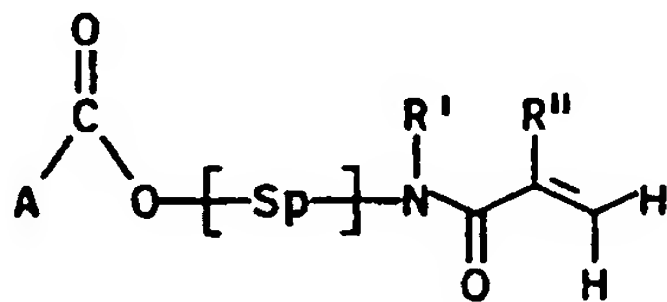
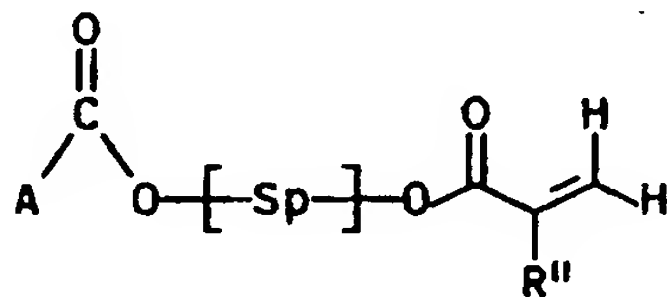
Die Copolymerisate können neben den oben erwähnten Hauptmonomeren zusätzlich weitere Comonomere einpolymerisiert enthalten. Als solche Comonomere kommen in Mengen von bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.% auch olefinisch ungesättigte tertiäre Aminoverbindungen in Betracht, wie N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N,N-Diisopropyl(meth)acrylamid, N,N-Diisobutyl(meth)acrylamid, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, 4-(N,N-Dimethylamino)styrol, 4-(N,N-Diethylamino)styrol, Dimethyl- und Diethyl-aminoethylvinylether, N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazolin, Vinylpyridine, Dialkyl(meth)acrylamide, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, p-Hydroxy(meth)acrylsäureanilid, N-tert.-Butyl(meth)acrylamid, Diaceton(meth)acrylamid, N-(1-Methylundecyl)(meth)acrylamid, N-Isobornyl(meth)acrylamid, N-Adamantyl(meth)acrylamid, N-Benzyl(meth)acrylamid, N-4-

Methylphenyl-, Methyl-(meth)acrylamid, N-Diphenylmethylacrylamid, Phthalimidomethyl(meth)-acrylamid, (Meth)acrylamidohydroxiessigsäure, (Meth)acrylamidoessigsäure, (Meth)acrylamidoessigsäureester wie (Meth)acrylamidoessigsäuremethylester, 2-(Meth)acrylamido-2-methyl-buttersäure, N-(2,2,2-Trichloro-1-hydroxi)ethyl(meth)acrylamid, N,N-bis(2-cyanoethyl)methacrylamid, N-(1,1,1-Trishydroximethyl), Methyl(meth)-acrylamid und N-(3-Hydroxi-2,2-di-methylpropyl)-(meth)acrylamid. Genannt seien ferner 2-Hydroxi-3-[N,N-di(2-hydroxiethyl)]-propyl(meth)acrylat, 2-Methoxi-3-[N,N-di(2-hydroxiethyl)]-propyl(meth)acrylat, 2-Hydroxi-3-[N-hydroxyethyl-N-alkyl]-propyl(meth)acrylate und/oder 2-Hydroxi-3-[N,N-dialkyl]-propyl(meth)acrylat mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, wie 2-Hydroxi-3-[N-hydroxyethyl-N-methyl]-propyl(meth)acrylat und 2-Hydroxi-3-[N-ethyl-N-methyl]-propyl-methacrylat. Schließlich kommen auch noch in Mengen bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% monoolefinisch ungesättigte Monomere von der Art des 3-Cyclohexylpropyl-1-(meth)acrylat, Cyclohexyl-(meth)acrylat, 4-tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, 2-N-Morpholinoethyl(meth)acrylat, 2-N-Morpholino-n-hexyl(meth)acrylat und Furfuryl(meth)acrylat, Iso-bornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat und Isobornyl(meth)acrylat in Frage. Ferner können in Mengen bis zu 10 Gew.-% Silicium enthaltende Comonomere wie z.B. Vinyltrimethoxysilan, (Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan mit verwendet werden.

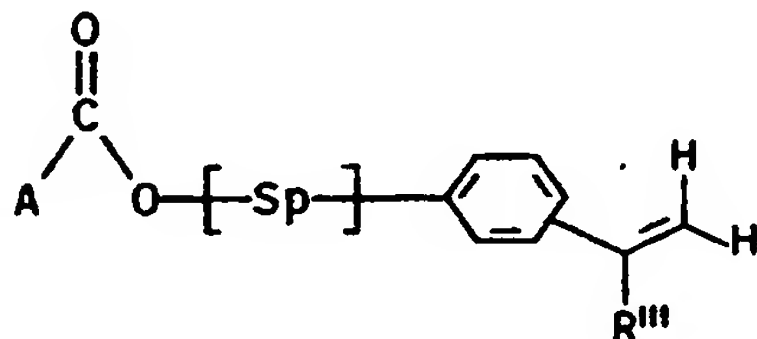
Die erfindungsgemäßen Copolymerisate haben K-Werte von 10 bis 150, im allgemeinen von 15 bis 100, bestimmt nach DIN 53 726 in 1 %iger Lösung in Tetrahydrofuran bei 25° C. Vorzugsweise beträgt der K-Wert 25 bis 50, wenn die Massen als Schmelzhaftkleber verwendet werden sollen. Sollen die Massen zum Beschichten von Dachziegeln verwendet werden, so betragen ihre K-Werte vorzugsweise 60 bis 100, und Massen, die für Lacke verwendet werden sollen, haben vorzugsweise K-Werte von 15 bis 85.

Die UV-vernetzbaren Massen, die für Haftkleber in Form ihrer Schmelzen appliziert werden, haben meist Staudingerindizes (Viskositätszahlen) zwischen 0,10 100 ml/g und 1,60 100 ml/g (gemessen in Tetrahydrofuran bei 25° C), bevorzugt 0,2 bis 0,9 100 ml/g, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 0,49 100 ml/g.

Die Monomeren der allgemeinen Formel I sind z.B. erhältlich, indem man z.B. entweder eine Verbindung der allgemeinen Formel (2)

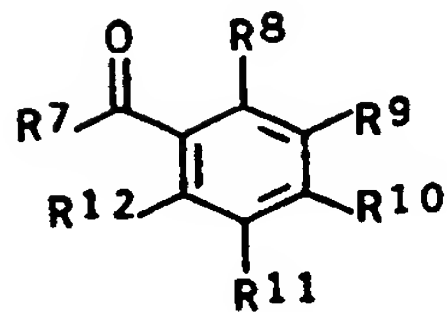


(2)



worin Sp, R', R'' und R''' die oben bereits angegebene Bedeutung haben und A für eine Gruppe der Reihe Tosylat, Alkoxy, Halogen, Phosphonium,

worin Sp, R', R'', R''' die oben bereits angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



(7) ,

5

worin R⁷ für einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen verzweigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 3 bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder für einen Arylrest steht und worin die R⁸ bis R¹² untereinander gleich oder verschieden sind und für H, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, OH, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, Cl, F, CN, COOH, COO(C₁- bis C₃-Alkyl), CF₃, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N(CH₃)C₆H₅, N[⊖]-(CH₃)X[⊖], mit X[⊖] einem Säureanion, wie Cl[⊖], Br[⊖], Acetat, HSO₄[⊖], H₂PO₄[⊖] und NO₃[⊖] stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R⁸ bis R¹² für eine Gruppe des Typs A-CO-O, worin A die vorstehend bereits beschriebene Bedeutung hat, steht,

im äquimolaren Verhältnis oder dem zwei- oder dreifachen davon, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und eines basischen Katalysators bei Temperaturen von 0 bis 100 °C unter wasserfreien Bedingungen umgesetzt.

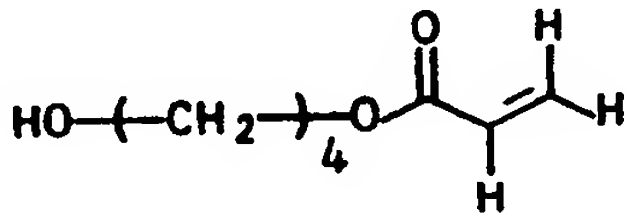
15

Zur stofflichen Seite ist hierzu im einzelnen zu sagen: Verbindungen der Formel (2) können z.B. ω-Chlorformylalkyl-(meth)-acrylate und/oder ω-Chlorformyl-(meth)acrylamide sein.

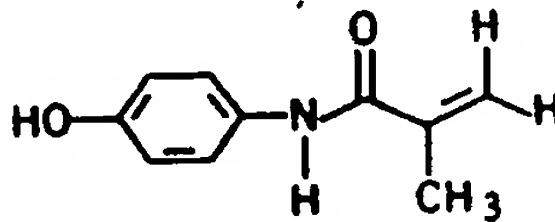
20

Eine Verbindung der Formel (7) ist z.B. 4-Chlorformylbenzophenon.
 Verbindungen der Formel (4) bis (6) können z.B. sein

25



30



35

in Emulsion, z.B. in Wasser oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, oder in Lösung polymerisiert. Vorzugsweise werden die neuen Copolymerisate durch Polymerisation der Monomeren in Lösungsmitteln, insbesondere in Lösungsmitteln eines Siedebereichs von 50 bis 150 °C, vorzugsweise von 60 bis 120 °C unter Verwendung der üblichen Menge an Polymerisationsinitiatoren, die im allgemeinen bei 0,01 bis 10, insbesondere bei 0,1 bis 4 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren liegt, hergestellt. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol, vorzugsweise Isopropanol und/oder Isobutanol sowie Kohlenwasserstoffe wie Toluol und insbesondere Benzine eines Siedebereichs von 60 bis 120 °C in Frage. Ferner können Ketone, wie Aceton, Methylethylketon und Ester, wie Essigsäureethylester sowie Gemische von Lösungsmitteln der genannten Art eingesetzt werden, wobei Gemische, die Isopropanol und/oder Isobutanol in Mengen von 5 bis 95, insbesondere von 10 bis 80, vorzugsweise von 25 bis 60 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Lösungsgemisch, enthalten, vorgezogen werden.

40

45

Als Polymerisationsinitiatoren kommen bei der Lösungspolymerisation beispielsweise 2,2'-Azobisisobutyronitril, Acylperoxide, wie Benzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid und Isononanoylperoxid, Alkylperester wie tert.-Butylperpivalat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, tert.-Butyl-per-maleinat, tert.-Butyl-per-isononanoat und tert.-Butylperbenzoat, Dialkylperoxide wie Dicumylperoxid, tert.-Butylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid und Peroxidcarbonate, wie Dimyristyl-Peroxidcarbonat, Bicetylperoxidcarbonat, Bis(4-tert.-Butyl-cyclohexyl)peroxidcarbonat, Dicyclohexylperoxidcarbonat und Di-2-ethylhexyl-peroxidcarbonat, Hydroperoxide wie Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid und Polymerisationsinitiatoren wie 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan und 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan, in Frage. Als Polymerisationsinitiatoren besonders bevorzugt sind Ketonperoxide, wie Methylthylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Cyclohexanon-

50

55

peroxid und Methylisobutylketonperoxid. Bei der Emulsionspolymerisation können die üblichen Initiatoren wie z.B. Na-, K- und Ammoniumperoxodisulfat verwendet werden.

Die Polymerisation kann in an sich üblicher Weise durchgeführt werden in einer Polymerisationsapparatur, die im allgemeinen mit einem Rührer, mehreren Zulaufgefäßen, Rückflußkühler und Heizung/Kühlung versehen ist und für das Arbeiten unter Inertgasatmosphäre und Überdruck bzw. vermindertem Druck ausgerüstet ist.

Nach der Polymerisation in Lösung können die Lösungsmittel gegebenenfalls unter vermindertem Druck abgetrennt werden, wobei man bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 100 bis 150 °C arbeitet. Die neuen

10

15

Für die Prüfung werden Folien aus Polyethylenglykolterephthalat mit den erfindungsgemäßen Mitteln derart beschichtet, daß sich eine Trockenschichtdicke von 25 µm ergibt.

Für die Prüfung der lösemittelfreien Schmelzhaftkleber werden auf einem beheizbaren Streichtisch Polyethylenglykolterephthalatfolien mit den Mitteln bei 85 °C bis 120 °C so beschichtet, daß sich eine Schichtdicke von etwa 25 µm ergibt.

Sofern für die Prüfung gelöste Copolymerisate eingesetzt werden, werden die Lösemittel 1 Minute bei 70 °C und 1 bar abgedampft. Die beschichteten und getrockneten Folien werden mit dem Licht von Quecksilbermitteldrucklampen bestrahlt.

Die Bestrahlung erfolgt mit zwei hintereinander angeordneten Quecksilbermitteldrucklampen mit einer Leistung von jeweils 80 Watt/cm. Die beschichteten und getrockneten Folien werden auf ein laufendes Endlosband gelegt, so daß die beschichteten Folien in einem Abstand von 10 cm mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min unter den Lampen hindurchlaufen.

Die Bestrahlung erfolgt an der Luft.

Die so hergestellten Folien werden in 2 cm breite Streifen geschnitten und diese Streifen auf eine verchromte Messingplatte aufgebracht. Die Platte wird mit den Streifen 24 Stunden bei 23 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.

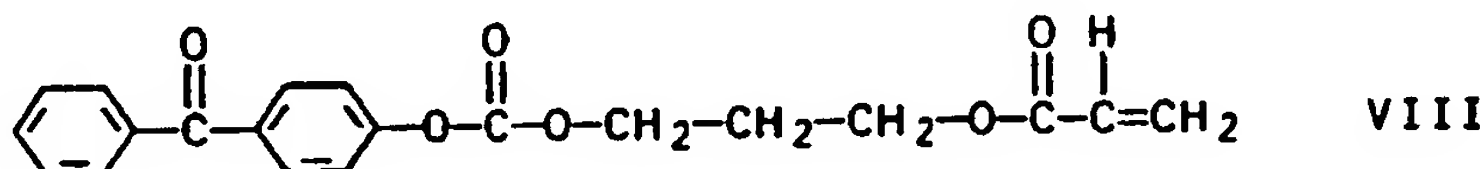
Zur Messung der Schälfestigkeit werden die Prüfstreifen parallel zur Klebeschicht mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min rückwärts abgezogen. Die hierfür erforderliche Kraft wird gemessen.

Bei der Messung der Scherfestigkeit wird eine verklebte Fläche von 20 x 25 mm zurechtgeschnitten, die Platte senkrecht eingespannt und der überhängende Teil des Klebestreifens mit einem Gewicht von 1 kg belastet. Es wird die Zeit bestimmt, bis sich die Verklebung löst. Die Messung wird bei 23 °C und 50 °C durchgeführt. Alle Messungen werden 3fach gemacht.

Zur Messung des Schlingenwertes wird ein 2 cm breiter Klebestreifen von 150 mm Länge zu einer Schlinge geformt und die beiden Enden des Klebestreifens in die Klemmbacken einer Zugprüfmaschine gespannt. Die Klebestreifenschlinge wird in Kontakt mit einer Normalplatte aus nichtrostendem Stahl gebracht und das Klebeband mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min abgezogen. Die für das Abziehen des Streifens von der

45

30 g Acrylsäure und 2,0 g des Benzophenonderivates der allgemeinen Formel VIII.



55

Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei Rückflußtemperatur anpolymerisiert. Anschließend gibt man im Verlauf von 2 Stunden den Rest der Monomermischung hinzu und hält nach beendeter Zugabe

nöch zwei Stunden unter leichtem Rückfluß. Anschließend werden zu der Reaktionsmischung 10 Gew.% einer Lösung von 10 g tert-Butylperpivalat in 50 g n-hexanarmen Benzin eines Siedebereiches von 60 bis 95° C innerhalb 5 Minuten hinzugegeben. Nach einer weiteren Stunde wird der Rest dieser Lösung und gleichzeitig 670 g n-hexanarmes Benzin des Siedebereiches 60 bis 95° C hinzugegeben.

5 Man erhält die Lösung eines Copolymerisats P 3 mit einem K-Wert von 68.

Beispiel 4

10

Copolymerisat P 4

Man verfährt wie für Copolymerisat P 2 angegeben, polymerisiert jedoch eine Mischung aus 800 g i-Amylacrylat, 180,0 g Vinylacetat, 20 g Methacrylsäure und 7,0 g des Benzophenonderivates IX. Man erhält
15 ein Copolymerisat mit dem K-Wert 36,1.

Beispiel 5

20

Copolymerisat P 5

Man verfährt wie für Copolymerisat P 2 angegeben, polymerisiert jedoch eine Mischung aus 900 g i-Amylacrylat, 100 g Macromer® 13 K-RC Monomer (Styrololigomer mit einer Methacrylesterendgruppe der
25 Fa. Sartomer Inc.) und 6,5 g des Benzophenonderivates II. Man erhält ein Copolymerisat mit K-Wert 34,5.

Tabelle 1

30

Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung als Haftkleber						
Probe	Scherfestigkeit [Stunden] bei		Schälfestigkeit [N/2 cm]		Schlingenwert [N/2cm]	Finger- ^{*)} klebrigkeit
	23° C	50° C	sofort	nach 24 Stunden		
P 1	> 100	> 24	9,1	12,6	-	sehr gut
M 1	> 24	> 10	9,7	14,5	-	gut
P 2	> 100	> 24	6,5	9,2	-	gut
M 2	> 24	> 10	7,0	11,2	-	gut
40 P 3	> 100	> 24	6,0	7,5	-	gut
P 4	> 24	> 24	11,7	19,0	11,3	gut
P 5	> 100	> 10	5,5	8,5	-	gut

^{*)} Die Fingerklebrigkeit wurde durch eine Gruppe beurteilt

45

Beispiel 6

50

Copolymerisat P 6

Durch Polymerisation einer Monomermischung von 350 g Styrol, 300 g n-Butylacrylat, 330 g Methylmethacrylat, 20 g Acrylsäure und 50 g des Benzophenonderivates II stellt man ein Copolymerisat mit dem K-Wert 40 her. Für die Anwendung als UV-vernetzbarer Schmelzlack wird das Copolymerisat getrocknet und zu einem Pulver vermahlen.

Mit dem Pulver werden Stahlbleche beschichtet und die Pulverbeschichtungen 30 Minuten bei 130° C

verfilmt und anschließend sofort, ohne eine längere Abkühlphase, 2 Minuten mit dem UV-Licht eines UV-Flachbelichters (Uvaspot 400 K der Fa. Dr. Höhle) bestrahlt. Man erhält einen klaren glänzenden Film.

5

10

Prüfblech	Versuch 1	Versuch 2
Schichtdicke	55 μm	53 μm
UV-Bestrahlung	nein	ja
Tiefung (DIN 53 156)	2,8	8,5
Pendeldämpfung (DIN 53 157)	105"	160"
Ethanolfestigkeit ^{*)}	-	+

^{*)} Die Ethanolfestigkeit wurde Wischen mit einem ethanolfeuchten Wattebausch geprüft: - Anquellen und Ablösen des Films
+ : Kein Ablösen des Films

15

Beispiel 7

20

Copolymerisat P 7

25

Durch Polymerisation einer Monomermischung von 345 g Styrol, 305 g i-Amylacrylat, 330 g Methylmethacrylat, 20 g Acrylsäure und 45 g des Benzophenonderivates II stellt man ein Copolymerisat mit dem K-Wert 38 her. Für die Anwendung als UV-vernetzbarer Schmelzlack wird das Copolymerisat getrocknet.

Das Copolymerisat wurde als Schmelze bei 150 °C mit einem Rakel auf Stahlbleche in einer Schichtdicke von ca. 50 μm aufgetragen und anschließend mit UV-Licht bei 100 °C 1 Minute bestrahlt.

Parallel wurde ein Blech beschichtet, jedoch nicht bestrahlt.

30

35

Prüfblech	Versuch 3	Versuch 4
Schichtdicke	49 μm	48 μm
UV-Bestrahlung	nein	ja
Tiefung (DIN 53 156)	3,1	9,5
Pendeldämpfung (DIN 53 157)	100"	172"
Ethanolfestigkeit	-	+

40

Beispiel 8

45

Copolymerisat P 8

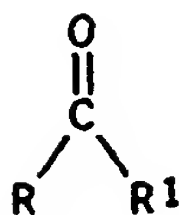
50

Durch Polymerisation einer Mischung aus 500 g n-Butylacrylat, 325 g i-Butylacrylat, 150 g Methylacrylat und 10 g des Benzophenonderivates X und unter Verwendung von 25 g 3-Mercaptopropyltriethoxysilan als Polymerisationsregler wird ein Copolymerisat vom K-Wert 32 hergestellt. Das vom Lösemittel und flüchtigen Anteilen befreite Copolymerisat fließt bei Raumtemperatur und eignet sich als UV-vernetzbare Dichtmasse.

55

Ansprüche

1. UV-vernetzbare Massen auf Basis von (Meth)acrylester-Copolymerisaten eines K-Werts von 10 bis 150, mit einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.%, bezogen auf die Copolymerisate an einpolymerisierten Monomeren der allgemeinen Formel I



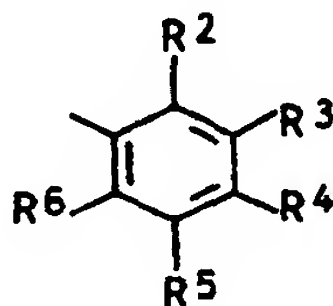
(I) ,

5

worin

R für einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen verzweigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, für einen Arylrest oder den Rest R¹ steht und

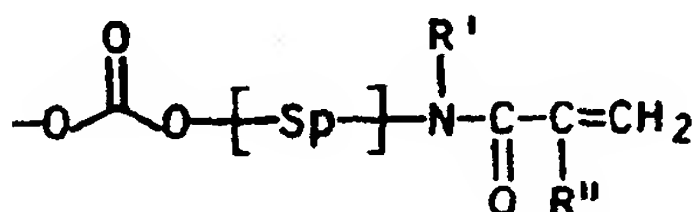
10

R¹ für den Rest

15

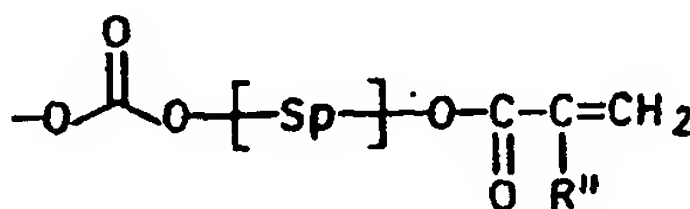
steht, wobei die Reste R² bis R⁶ untereinander gleich oder verschieden sind und stehen für H, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine nicht orthoständige OH-Gruppe, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, Cl, F, CN, COOH, COO(C₁ bis C₃-Alkyl), CF₃, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N(CH₃)C₆H₅, ⁺N(CH₃)₃X⁻, ⁺N(CH₃)₂X⁻, mit X⁻ einem Säureanion wie z.B. Cl⁻, Br⁻, Acetat, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ und NO₃⁻ und mindestens einer der Reste R² bis R⁶ für den Rest

25



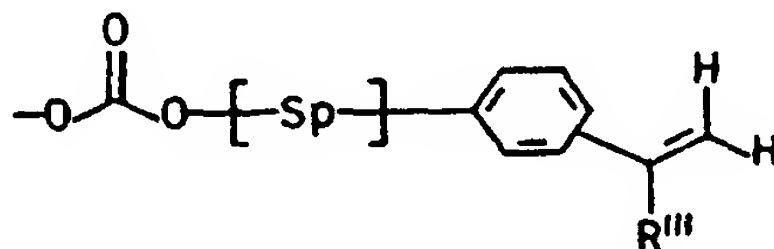
oder

30



oder

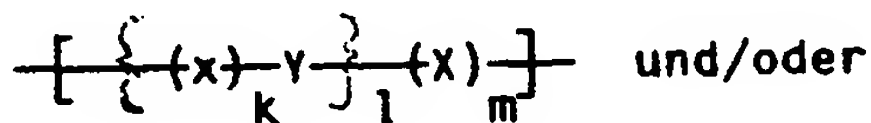
35



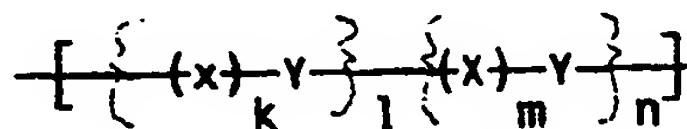
40

mit Sp für eine der Spacergruppen der folgenden Art

45



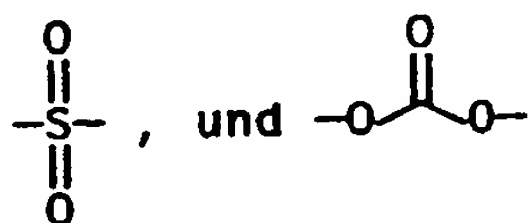
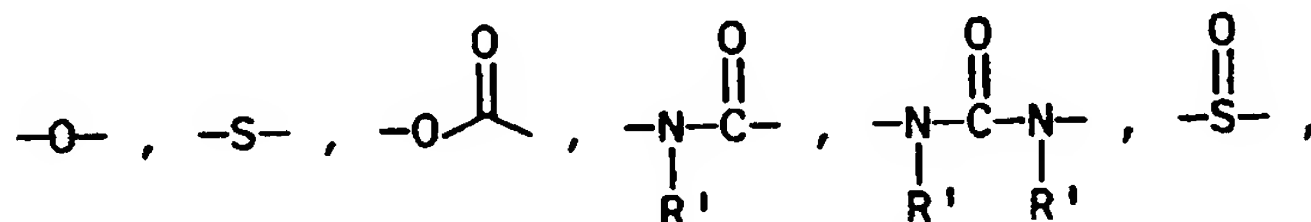
50



55

und
R¹ für H, C₁ bis C₄-Alkyl, Phenyl,
R^{''} für H, C₁ bis C₄-Alkyl,
R^{'''} für H, CH₃

stehen und worin X für einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten, gegebenenfalls perfluorierten Alkylrest, für einen gegebenenfalls substituierten Cycloalkylenrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, für einen gegebenenfalls substituierten o-, m- oder p-Phenylrest, wobei die X-Reste gleich oder verschieden voneinander sein können, die direkt miteinander verknüpft und/oder durch gleiche oder voneinander verschiedene Gruppen Y miteinander verknüpft sind und Y für einen zweiwertigen Rest aus der Gruppe



steht und

k, m die Zahlen 1 bis 10 und

l, n die Zahlen 0 bis 25 symbolisieren.

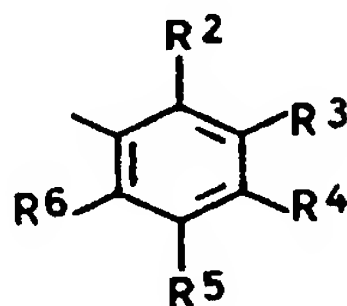
Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung von UV-vernetzbaren Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Monomergemisch bestehend aus
a) 0,01 bis 20 Gew.% wenigstens eines Monomeren der allgemeinen Formel I



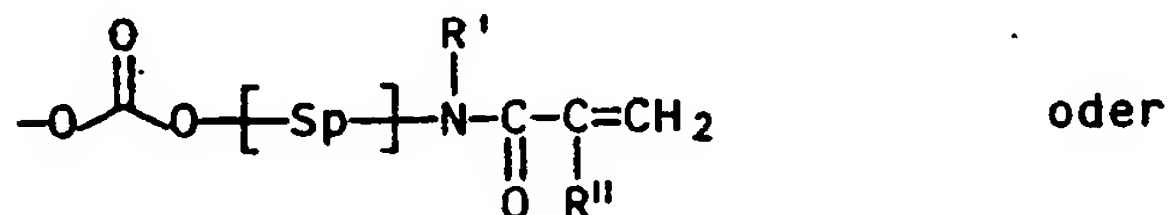
worin

R für einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen verzweigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, für einen Arylrest oder den Rest R¹ steht und R¹ für den Rest

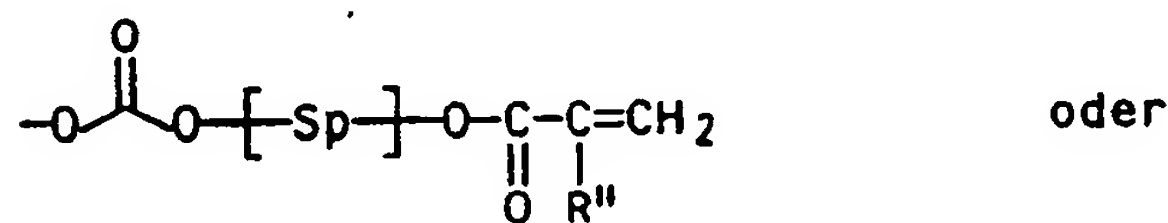


steht, wobei die Reste R² bis R⁶ untereinander gleich oder verschieden sind und stehen für H, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine nicht orthoständige OH-Gruppe, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, Cl, F, CN, COOH, COO(C₁ bis C₃-Alkyl), CF₃, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N(CH₃)C₆H₅, ⁺N(CH₃)₃X⁻, ⁺N(CH₃)₂X⁻, mit X⁻ einem Säureanion wie z.B. Cl⁻, Br⁻, Acetat, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ und NO₃⁻ und mindestens einer der Reste R² bis R⁶ für den Rest

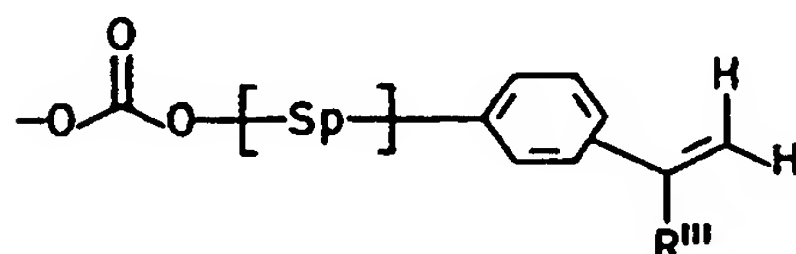
5



10



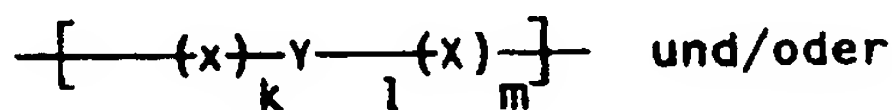
15



20

mit Sp für eine der Spacergruppen der folgenden Art

25



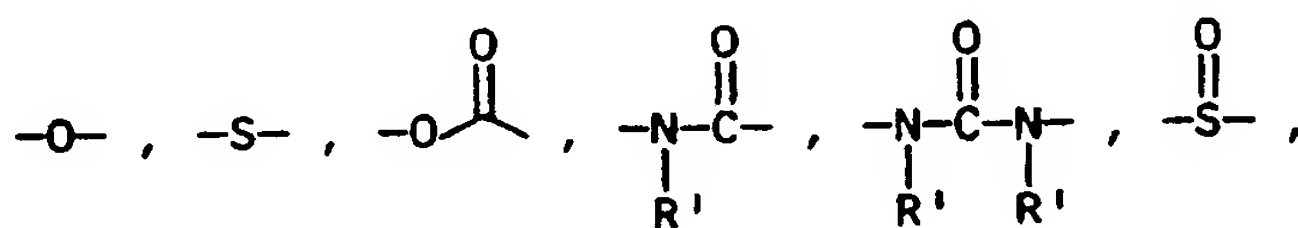
30

und
 R' für H, C₁ bis C₄-Alkyl, Phenyl,
 R'' für H, C₁ bis C₄-Alkyl,
 R''' für H, CH₃

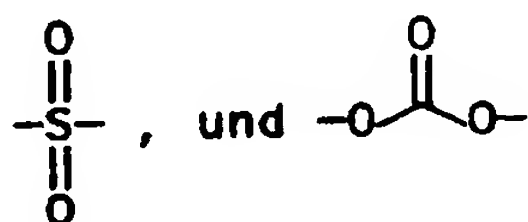
35

stehen und worin X für einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten, gegebenenfalls perfluorierten Alkylrest, für einen gegebenenfalls substituierten Cycloalkylrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, für einen gegebenenfalls substituierten o-, m- oder p-Phenylrest, wobei die X-Reste gleich oder verschieden voneinander sein können, die direkt miteinander verknüpft und/oder durch gleiche oder voneinander verschiedene Gruppen Y miteinander verknüpft sind und Y für einen zweiwertigen Rest aus der Gruppe

40



45



50

steht und

k, m die Zahlen 1 bis 10 und

l, n die Zahlen 0 bis 25 symbolisieren, und

55

b) 80 bis 99,99 Gew.% sonstigen copolymerisierbaren Monomeren mit der Maßgabe radikalisch polymerisiert, daß wenigstens 50 bis 99,99 Gew.% der gesamten Monomeren Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 24 C-Atome enthaltenden Alkanolen sind, und das Polymerisat nach beendeter Polymerisation gegebenenfalls isoliert.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 377 199 A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **89123926.1**

51 Int. Cl.⁵: **C08F 220/30, C08F 220/58**

22 Anmeldetag: **27.12.89**

30 Priorität: **31.12.88 DE 3844445**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.07.90 Patentblatt 90/28

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **20.03.91 Patentblatt 91/12**

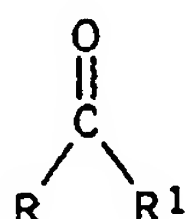
71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**

**Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Rehmer, Gerd, Dr.
Koenigsberger Strasse 1
W-6711 Beindersheim(DE)**
Erfinder: **Boettcher, Andreas, Dr.
Konrad-Adenauer-Ring 38
W-6907 Nussloch(DE)**
Erfinder: **Auchter, Gerhard, Dr.
Paray-le-Monial-Strasse 10
W-6702 Bad Duerkheim(DE)**

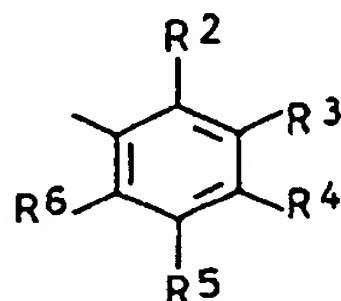
54 UV-Vernetzbare Massen auf Basis von (Meth)-acrylesterpolymerisaten.

57 UV-vernetzbare Massen auf Basis von (Meth)-acrylestercopolymerisaten mit einpolymerisierten Monomeren der allgemeinen Formel I



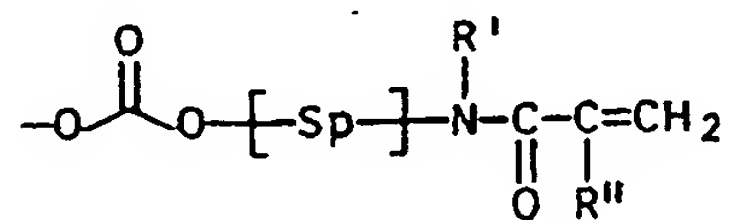
(I)

worin R für einen bestimmten Alkylrest, für einen Arylrest oder den Rest R¹ steht und R¹ für den Rest

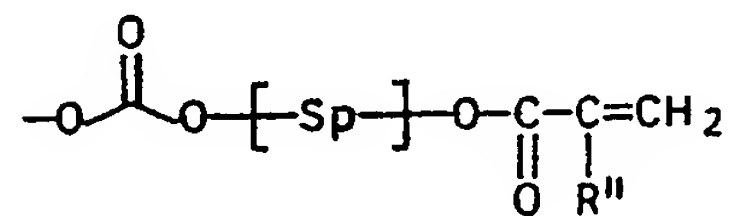


steht, wobei die Reste R² bis R⁶ stehen für H, Alkyl, eine nicht orthoständige OH-Gruppe, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, Cl, F, CN, COOH, COO(C₁ bis C₃-Alkyl), CF₃, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N(CH₃)C₆H₅, ⁺N(CH₃)₃X⁻, ⁺N(CH₃)₂X⁻, mit X⁻ einem Säureanion und mindestens einer der Reste R² bis R⁶ für den Rest

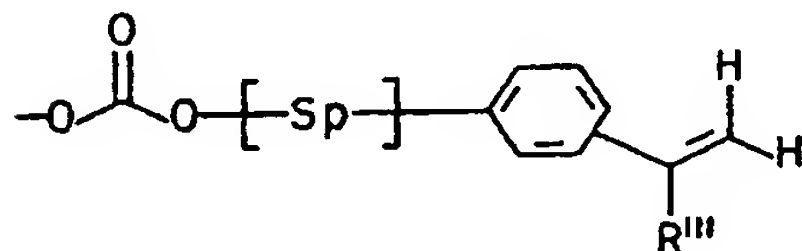
EP 0 377 199 A3



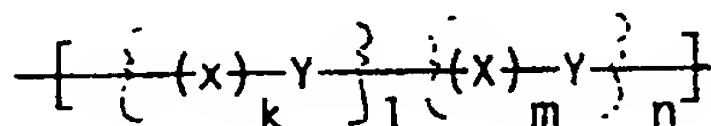
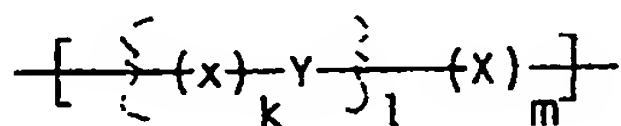
oder



oder

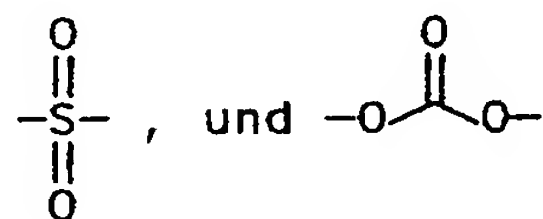
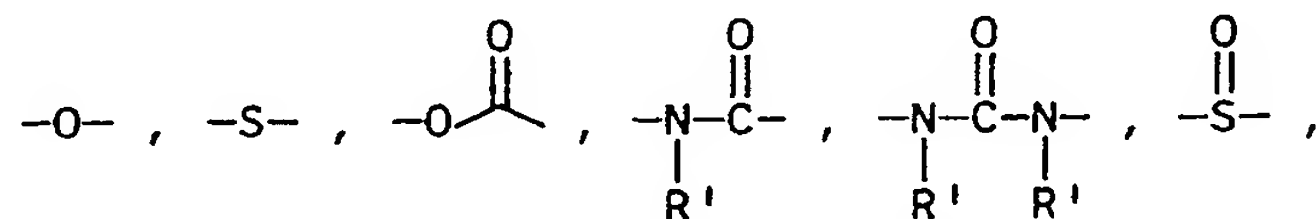


mit Sp für eine der Spacergruppen der folgenden Art



und

R^I , R^{II} sowie R^{III} für H oder einen bestimmten Kohlenwasserstoff stehen und worin X für einen zweiwertigen Alkylenrest, für einen Cycloalkylenrest, für einen Phenylenrest, wobei die X-Reste gleich oder verschieden voneinander sein können, die direkt miteinander verknüpft und/oder durch gleiche oder voneinander verschiedene Gruppen Y miteinander verknüpft sind und Y für einen zweiwertigen Rest aus der Gruppe



steht, und

k, m die Zahlen 1 bis 10 und

l, n die Zahlen 0 bis 25 symbolisieren.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-1 551 599 (HOECHST) ---		C 08 F 220/30 C 08 F 220/58
A	US-A-3 575 925 (M. SKOULTCHI) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		12 Dezember 90	
		Prüfer	
		CAUWENBERG C.L.M.	
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div><div>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div><div>E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div>			